

## METHOD OF MONITORING BATH WATER

Publication number: JP63253239

Publication date: 1988-10-20

Inventor: KUREIGU GOODON SUMISU

Applicant: AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH

Classification:

- International: G01N21/41; G01N21/43; G01N21/31; G01N21/41;  
G01N21/31; (IPC1-7): G01N21/41

- European: G01N21/43

Application number: JP19880067503 19880323

Priority number(s): US19870029040 19870323

Also published as:



EP0284270 (A2)

US4844608 (A1)

EP0284270 (A3)

EP0284270 (B1)

CA1321485 (C)

Report a data error here

Abstract not available for JP63253239

Abstract of corresponding document: **EP0284270**

Processes are described in which solution composition is monitored by extremely accurate measurements of index of refraction involving measurement of reflectivity from a glass-solution interface. A particularly useful application is the swelling operation in metallizing polymer surfaces where dimethylformamate-water solution is contacted with the polymer surface to produce the swelling. Accurate, continuous control of the solution composition is necessary to insure optimum amount of swelling.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 1 N 21/41識別記号 庁内整理番号  
Z 7370-2J

F I

技術表示箇所

請求項の数7(全5頁)

(21)出願番号 特願昭63-67503

(22)出願日 昭和63年(1988)3月23日

(65)公開番号 特開昭63-253239

(43)公開日 昭和63年(1988)10月20日

(31)優先権主張番号 2 9 0 4 0

(32)優先日 1987年3月23日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 999999999

アメリカン テレフォン アンド テレグ  
ラフ カムパニー  
アメリカ合衆国, 10022 ニューヨーク,  
ニューヨーク マディソン アヴェニュー  
550

(72)発明者 クレイグ ゴードン スミス

アメリカ合衆国, 07060 ニュージャージ  
イ, ノース プレインフィールド, エイビ  
ーティ 6-0, ウェスト エンド アヴ  
エニュー468

(74)代理人 弁理士 三俣 弘文

審査官 平井 良恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶液監視方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】多成分溶液の成分を監視する溶液監視方法  
において、

- a. 前記溶液と透明物体間に界面を形成するよう、前記溶液に透明物体を接触して配置するステップと、
  - b. 前記透明物体を介して前記界面に少なくとも1本の光ビームを当ててステップと、
  - c. これにより、前記溶液の屈折率を測定するステップと
- からなり、  
前記光ビームは、互いに異なる第1波長と第2波長とを含み、  
前記第1波長は、透明物体と多成分溶液間界面で一部は反射され、一部は屈折し、これらの屈折光強度と反射光強度が多成分溶液の屈折率に依存し、

2

前記第2波長は、透明物体と多成分溶液間界面から反射され、この反射光強度は、多成分液体の屈折率には依存せず、

前記cの測定ステップは、第1の波長による反射強度と第2の波長による反射強度を測定することにより行うことを特徴とする溶液監視方法。

【請求項2】前記多成分溶液は、二元溶液であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

10 【請求項3】前記多成分溶液は、水溶液中にジメチルホルムアミートを含む溶液であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】前記透明物体は、プリズム形のガラスであることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】前記ガラスの屈折率は、多成分溶液の屈折率より0.1以上0.6以下高いことを特徴とする請求

項4に記載の方法。

【請求項6】前記多成分溶液の屈折率は、約1.42±0.01であることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項7】前記ガラスは、ナトリウムのD線に対し1.785±0.020の屈折率と、25.7±0.3のアップ数を有することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

(発明の背景)

【発明の属する技術分野】

本発明は電子部品などの部品あるいは電子装置などの装置を作成するプロセスに用いられる多成分溶液の組成を高精度の屈折率測定により監視する溶液監視方法に関する。

【従来技術の説明】

さまざまな種類の化学溶液は電子部品、装置の作製に広く使用されている。典型的な例はメッキ液、表面めっきは穴をエッチするの用に用いられる溶液、表面を種々の処理するために用いられる溶液などである。これらのプロセスの成否はこれらの溶液の正確な組成及び温度、接触時間などのようなプロセスパラメータに大きく依存する。プロセスを正確に制御する為には、溶液の組成を監視する連続的な方法は非常に望まれている。

そしてまた、多くの現代の技術プロセスにおいて、組成変化に対する速く連続的な応答は、生成物の損失を避けるため、及び不完全な製品が発生することを防止するために必要である。

ある例を見れば、あるプロセスにおいて、溶液組成の精密な制御の重要性が理解できであろう。水中のジメチルホルムアミド溶液は回路基板の作製において、メタライゼーションの前にポリマーの表面を処理するために用いられる。溶液組成の精密な制御は非常に重要である。水中のジメチルホルムアミドの濃度が高過ると、砕けやすい表面となり、濃度が低過ると、不十分なスル及び金属ポリマー表面との弱い結合をもたらす。溶液濃度及び温度と露出時間を精密に制御すると、回路基板の用途に適する平坦で且つよく結合された金属層ができる。

溶液の正確な組成を常に保証する為には、溶液組成を連続的に監視する方法がいい。また溶液の組成を所定値に連続的且つ自動的に調整するフィードバックシステムも有用である。2成分溶液3成分溶液及び多成分溶液を含む多くの多成分溶液が本発明対象となる。

(発明の概要)

本発明はデバイスを作製するプロセス方法であり、このプロセスにより、溶液の組成が特殊な屈折率測定法により監視される。測定法は二波長手法で、本質的な安定性を与える。また、この方法の溶液と接触するガラス表面は極めて高い感度を与える。この方法は溶液の組成測定において対象となる狭い屈折率範囲にわたって極めて正

確な屈折率測定ができる。屈折率の範囲はガラス材料、入射角度と波長を適当に選択することによって決定される。2つの波長 $\lambda_1$ と $\lambda_2$ は、1つの波長 $\lambda_1$ が部分反射で他の波長 $\lambda_2$ が全反射であるように選ばれる。第2の波長 $\lambda_2$ は参照ビームを供給して、光源強度のような種々のパラメータのゆらぎを校正する。第1の波長 $\lambda_1$ は屈折率の測定に用いられる。このようなシステムは溶液の組成が反射される光強度の関数であるような、監視方式である。このような溶液組成の精密な制御は、特に回路基板のポリマー表面を金属化するに際し、膨張操作において優れた結果となって現れる。

(実施例)

本発明は次の意見に基くものである。即ち、溶液をプリズムの1つの表面に接触させて、液体の屈折率の小さい変化が反射光強度の変化をもたらすように、このプリズム表面へ光ビームの入射角度を調整することによって、溶液の屈折率は非常に正確に測定でき、またこれはプロセスを監視するにもかなり便利な方式である。液体の屈折率がガラスプリズムの屈折率に近づくにつれて、より多くの光は液体体内に屈折（入射）されて殆ど液体から反射されなくなる（第1図）。波長が異なる2つの光ビームまたは放射を有する二重ビーム配置は測定プロセスに用いられる。波長 $\lambda_1$ の第1の光ビームは上述のように溶液屈折率の測定に用いられる。波長 $\lambda_2$ の他の光ビームは基準或いは参照ビームとして、光源強度、検出器感度、増幅器の利得とプリズムに形成される表面膜の変動など多くのパラメータの変動を校正するの用に用いられる。温度変化によるパラメータの変動を校正するために溶液の温度は測定される。

基準ビームはガラス-液体の界面で液体に殆どまたは全然屈折（入射）されずに大部分反射される。これは通常ビームの全反射と称される。実際にガラス-液体の界面では必ず、ほりこりなどのような種々の不完全性により、反射は95パーセントしかない。しかし反射の重要な特徴は液体の屈折率の変化に依存しないので、便宜上、それを全反射とする。

本発明は溶液組成の測定に用いられる装置の設計の観点から記述されると便利である。2つの波長の光は測定に用いられて、1つの波長は固体-液体の界面から部分的に反射され、他の1つの波長は全反射されて強度基準として用いられる。部分的に反射されるビームの反射率は液体の屈折率に依存する。この2つの波長を供給するには種々の配置がある。2つの光ビームは2つの波長を含む1つのビームでよい。また検出器で各波長を（例えば光学フィルタを利用して）適当に選択すれば、波長がある幅をもつ光ビームも使用できる。

總体的な構造と測定原理は二元溶液及び2成分以上の溶液を含む多種類の溶液に適用される。本明細書の趣旨において、2以上の成分を有する溶液は多成分溶液と称される。特殊な設計要素は溶液組成を監視するために測定

5

される屈折率の範囲に依る。

具体的な実例を与えるために、約86±3 体積パーセントのジメチルホルムアミド成分を有するジメチルホルム

レート-水溶液が用いられる。周囲温度でこの溶液の屈折率は約1.42である。通常の周囲温度における組成制御に有用である屈折率を中心とする屈折率の範囲は約±0.005である。監視方法はこの屈折率範囲で最大の屈折率感度を保証するように設計される。

このプロセスを特定の溶液に適用する場合、パラメータは対象とする屈折率範囲にわたって正確な測定を保証するように選定される。この屈折率範囲は溶液、屈折率がいかに組成の変化及び温度変動に応じて変化するかと、この変化がいかに屈折率に影響するかに依存する。選定すべきパラメータの中にはガラスの屈折率と分散、測定ビーム及び参照ビームの入射角度と波長がある。

種々のパラメータは多くの方法で選定できる。まず溶液と接触するプリズムに用いられるガラス（或いは透明な物質）を最初に選ぶのが通常最も便利である。プラスチック、単結晶等を含む多くの透明な物質が用いられるが、ガラスは最も便利であって、測定される溶液に通常影響されない。光学ガラスは最も好ましい。典型的な光学材料は石英、フリントガラスとクラウンガラスである。光学ガラス製品を含む多くの種類の光学材料はマサチューセッツ・ピッツフィールドの光学出版社の“The Optical Purchasing Directory”ブック2を含むさまざまな商品カタログに見つけ出される。ナトリウムのD線に対して1.785の屈折率、25.7のアップ数を有するSF-11（ショット又はオハラにより作製）と表示されるガラスが多くの応用において有用である。

ガラス-溶液界面から部分反射の光ビームを得るために、ガラスの屈折率は少なくとも測定される溶液の屈折率より0.1高い。これはガラス-溶液界面において無理のない反射を保証するためである。ガラスの屈折率は溶液の屈折率より約0.6以上高いことが望ましい。これは合理的な入射角度によりガラス-溶液の界面で反射を得るのが困難なためである。

一般的にガラスの屈折率は、溶液のそれよりも0.3~0.4大きいのが望ましい。次に、入射角度は対象とする溶液組成において適度な反射強度を与えるように選ばれる。この反射強度は組成によって顕著に変化すること、この変化は溶液の組成に対しておよそ線型であることが望ましい。測定ビームの波長（ $\lambda_1$ ）と参照ビームの波長（ $\lambda_2$ ）は測定ビームがガラス-液体界面で部分的に反射し、参照ビームが全反射するように選定される。

反射強度対溶液組成の関数を決定するために計算が行なわれる。この計算は第1図によりよく説明されている。測定される溶液11はnで表わされる屈折率を有し、ガラスプリズム12はn<sub>g</sub>で表わされる屈折率を有する。入射光ビーム13はφの入射角をもち、屈折ビーム14の屈折角

6

はφ'で表示される。入射角度φはλ<sub>1</sub>に対して制御される屈折率範囲の中心附近で約50パーセントの反射をもたらし、組成変化に対してほぼ直線的な応答をもたらすように選定される。同時に、λ<sub>2</sub>に対しては、溶液の組成と温度の全範囲にわたってほぼ全反射であることが望ましい。この結果を得るために、対象とする組成の溶液及び可能な溶液温度で示される異なる屈折率において反射ビーム15に対して反射係数の計算が行われる。測定ビームも参照ビームも通常入射ビームに含まれており、測定ビームは部分反射だけが起こる波長のものであって、参照ビームは全反射が起こる波長のものである。

反射光ビームの強度はフレネル反射係数を用いて理論的に評価できる。光は二つの互いに垂直平面にある電界の位相と振幅で表わされる。入射ビームと反射ビームで定義される平面は添字pで表示され、この平面と直角をなす平面は添字sで表示される。一般理論は吸収媒質に適用する。反射係数は複素数である。しかし、本実施例において、ガラスプリズムも溶液も無損失と誘電体と仮定するので、簡単化される係数が用いられる。反射電界と入射電界との振幅の比率はp偏光とs偏光に対してそれぞれr<sub>p</sub>とr<sub>s</sub>である。

r<sub>p</sub>とr<sub>s</sub>は次式で現される。

$$r_s = \frac{-\sin(\phi - \phi')}{\sin(\phi + \phi')} \quad (1)$$

$$r_p = \frac{\tan(\phi - \phi')}{\tan(\phi + \phi')} \quad (2)$$

屈折角φ'はスネル（Snell）の法則により入射角φに關係する。

$$n_1 \sin(\phi) = n_2 \sin(\phi') \quad (3)$$

反射ビームの強度は振幅の反射係数の自乗をとることにより得られ、R<sub>p</sub>とR<sub>s</sub>で表わされる。

無偏向光及び偏光選択がない検出器システムに対して反射係数は次式で与えられる。

$$R = 0.5(r_p^2 + r_s^2) \quad (4)$$

ガラスプリズムの屈折率も溶液の屈折率も波長の関数である。

溶液の屈折率は温度と組成の關係である。設計においてガラスの温度依存性は考慮されていない。

設計において、反射測定ビームの強度は溶液組成を測定する際、対象とする屈折率において屈折率の関数として計算される。組成と反射強度との合理的な直接關係及び組成に対する反射強度の適度な変化を得るように、計算は多くの入射角度に対して行なわれる。

典型的な曲線は第2図に示され、そこに強度反射係数はジメチルホルムアミド-水溶液の組成の関数としてプロ

50

ットされている。3本の曲線は3つの異なる入射角度 $\phi$ に対応する。 $\phi=52.65$ 度において、R対組成の曲線はかなり非線形であり、 $\phi=52.15$ 度において、Rの組成に対する変化はあまり大きくない。

$\phi=52.40$ 度において、曲線はほぼ直線であり、Rの組成に対する変化も比較的大きい。従って、 $\phi=52.40$ 度に近い入射角度に対してRの組成依存性は組成測定に満足できる。また、波長486nmの参照ビームに関する計算は対象とする組成範囲と溶液の温度範囲にわたって全反射することも示す。

第3図は本発明により溶液組成を監視するために用いられる装置を示す。これは本質的にガラス-溶液界面から反射される光の強度により溶液の屈折率を測定する。装置30は光源31、レンジとコリメートされる光を供給するアパーチャシステム32、被測定溶液34と界面35で接触するガラスプリズム33から構成される。界面で一部分の光は反射されて他のレンズシステム36に集光される。集められた光は2つの部分に別けられ、1つ37は測定ビーム波長（本実施例では810 $\mu$ m）の光だけに応答する検出システムに入り、他の1つ38は反射ビーム波長（本実施例では450 $\mu$ m）の光だけに応答する。光学フィルタ39と40はこれを達成するために通常検出の前に配置される。

特定の応用例におけるパラメータを決めた後、精度を上げるためにも反射強度と組成との線性に近い対応関係を確保するためにも校正曲線をつくることは一般的に有益である。測定は組成が既知の溶液に対して行なわれる。標準化される反射強度は校正測定と次の濃度測定に用いたものである。22℃での典型的な校正測定結果は第4図に示される。別の温度においては別の校正曲線が測定される。標準化反射強度と温度を適当に測定することにより溶液の組成が決定できる。また、フィードバック制御システムはこのシステムと一緒に使用されると有利で\*

\*ある。

成分が2以上の組成を有する溶液は附加情報があれば測定できる。例えば、比重測定は屈折率測定と共に用いられ、附加情報となり、また種々の他のタイプ（熱量など）の測定値が用いられる。また2つの成分が同一の比率を保つような種々のことを仮定して第3の成分に関する附加情報を与えることもできる。

本発明のプロセスを利用して行なったプロセスは極めて均一で且つ一定量のスウェリングと均一な表面メッキを

- 10 含む優れた結果をもたらす。その上、適当なスウェリングをした後、このような表面に行なわれた無電解金属メッキ（例えば、銅またはニッケル）は電子デバイス、プリント基板及び化粧用品または宝石類の用品を含む多くの用途に適する優れた金属化された表面を提供する。

【図面の簡単な説明】

第1図は、溶液組成監視システム的光線図；

第2図は、ジメチルホルムアミドの水溶液における光強度対溶液組成の校正；

- 20 第3図は、本発明に従って溶液組成を監視する用の典型的な装置と、

第4図は、反射強度対ジメチルホルムアミドの水溶液での組成のデータを示す図である。

11……溶液

12……ガラスプリズム

13……入射光ビーム

14……屈折されるビーム

15……反射されるビーム

30……測定装置

31……光源

- 30 32……アパーチャシステム

33……ガラスプリズム

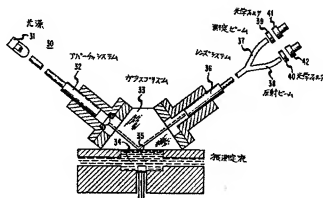
34……被測定溶液

35……界面

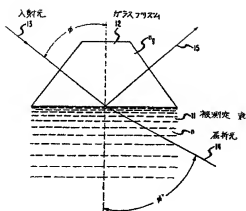
36……レンズシステム

39,40……光学フィルタ

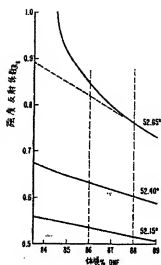
【第3図】



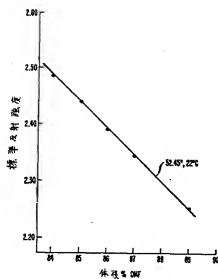
【第1図】



【第2図】



【第4図】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭57-39336 (J P, A)  
 特開 昭60-252244 (J P, A)  
 特開 昭57-142546 (J P, A)  
 特開 昭61-11633 (J P, A)